

ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. А. ВОРОБЬЕВ и Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ

Введение

В настоящее время в физике диэлектриков и физике твердого тела в более широком смысле рассматривается несколько отдельных, не связанных друг с другом учений: учение о диэлектрической поляризации и диэлектрическом коэффициенте, ионной проводимости, диэлектрических потерях, электронной проводимости, электрической прочности и пробое, механической прочности и механическом разрушении, упругих и тепловых свойствах и другие.

За длительное время как в учебной, так и научной литературе вырабатывался вышеуказанный подход к изолированной трактовке этих вопросов. Нужно отдать справедливость педагогам, разработавшим методику раздельного изложения этих вопросов. Сейчас только человек, не искушенный в физике диэлектриков и электроматериаловедении, может поставить себе такой вопрос, почему все эти свойства единого рассматриваются в отдельности, где же единство всех этих свойств объекта нашего изучения—диэлектрика.

Изолированное изучение отдельных свойств материалов уводит некоторых исследователей далеко от сущности изучаемого, приводит к попыткам оторвать эти свойства от самого объекта изучения и взаимосвязанности свойств объекта.

Общим в методике и физике при изложении явления ионной проводимости, или диэлектрических потерь, или электронной проводимости является игнорирование основной структуры и состава диэлектрика. Общим в методике объяснения перечисленных свойств является также отыскание возможных вторичных процессов и исключение из рассмотрения самого изучаемого тела и закономерных в данных условиях процессов в нем.

Изучение первичных явлений в однородном диэлектрике обычно заменяется изучением вторичных процессов в нем или свойств недоброкачественного материала.

Признаком хорошего тона в науке о диэлектриках считалось умение объяснить наблюдаемые явления ролью примесей, дефектов и нарушениями основной структуры.

Основная структура и химический состав материала не учитывались при изучении свойств диэлектриков и процессов в них, исключая явления диэлектрической поляризации. Ионная проводимость диэлектриков объясняется освобождением слабо связанных ионов примесей и их последующими перемещениями по дефектным узлам решетки. Высоковольтная поляризация диэлектрика, играющая значительную роль в теории ионной проводимости, представляется вторичным явлением и связана с ионами примесей. Объяснение диэлектрических потерь исходит из наличия в диэлектрике дефектов и примесей. В основном потери объясняются колебаниями ионов примесей в потенциальной яме дефектного участка решетки.

Квантовомеханическая теория электронной проводимости диэлектриков и полупроводников в сильных полях является хорошо разработанным учением, давшим результаты большой практической ценности. Известно, какая роль в этом учении отводится примесям и дефектам структуры и какое огромное практическое применение нашли полупроводники с примесями. Нельзя указать, где нашли себе практическое применение полупроводники с идеальной кристаллической решеткой. Полупроводники же с примесями и дефектами имеют огромное и все возрастающее применение.

Успехи теории полупроводников с дефектами структуры и примесями, их широкое практическое внедрение способствовали тому, что главным образом изучали поведение и свойства нарушенных структур. Пожалуй, можно сказать, что некоторые исследователи, занимающиеся полупроводниками, роль основной структуры признавали как основу, несущую дефекты и содержащую примеси. Сама основная структура, образуя энергетические зоны, в последующем в теории полупроводников не учитывалась. Такое рассмотрение какой-то группы явлений в полупроводниках будет правильным. Некоторые явления в полупроводниках действительно определяются примесями и дефектами структуры. Но есть явления и условия, в которых они наблюдаются, когда структура и состав полупроводника и диэлектрика играют роль и должны учитываться.

Явления электронной проводимости, люминесценции, пробоя и др. объясняют, исходя из зонной теории полупроводников и диэлектриков с учетом влияния примесей и дефектов структуры. Теоретические схемы, оказавшиеся удачными в отношении полупроводников, распространяют и на диэлектрики. Известную роль примесей и дефектов основной структуры в полупроводниках полностью перенесли на диэлектрики. В частности, в теории электронных явлений в ионных кристаллах большая роль отводится центрам захвата электронов.

Первичные и вторичные электронные токи при фотопроводимости в окрашенных ионных кристаллах щелочно-галогидного ряда, окислов второй группы таблицы Менделеева (Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba и друг.) связаны с переходами электронов от центров окраски (F -центров) в зону проводимости.

Квантомеханические теории трактуют явление электрического пробоя как следствие катастрофического возрастания электронной проводимости диэлектрика в сильном поле. Теория считается удовлетворительной, если найден физический механизм нарастания концентрации электронов в зоне проводимости при увеличении напряженности электрического поля.

В случае теплового пробоя разрушение происходит ионным током. Роль ионов примесей и дефектов структуры в ионной проводимости уже отмечена.

Механическая прочность диэлектриков, измеряемая экспериментально, в сотни раз меньше теоретически вычисленной. Это расхождение также объясняют влиянием неоднородности и дефектов структуры вещества. Увлечение нарушенными структурами имело свое объяснение тогда, когда вследствие несовершенной технологии изолирующие материалы получались неоднородными, с пониженными свойствами. В настоящее время получают материалы с высокой степенью однородности и чистоты. Электроизолирующие свойства полимеров или искусственно выращенных кристаллов и др. приближаются к теоретически вычисляемым (поляризуемость, диэлектрическая проницаемость). Поэтому пора приниматься за изучение электрических свойств диэлектриков с ненарушенной структурой.

Опубликованные недавно исследования позволили установить некоторую связь между электрическими свойствами диэлектрика, его химическим составом и структурой.

Отметим, что изучение электрических, механических и других свойств диэлектриков, исходя из вторичных процессов и нарушений, является бес-

перспективным. Оно позволяет улучшить данный диэлектрик, но не всегда приводит к установлению основной закономерности, определяющей связь между свойствами диэлектриков, его составом и структурой, не позволяет улучшать и конструировать диэлектрики с заранее заданными свойствами. Такую задачу можно решить, если будет известна связь между электрическими свойствами диэлектриков, их составом и структурой.

В процессе наших исследований по теории диэлектриков мы поздно ознакомились с работами акад. А. Е. Ферсмана по геохимии и обнаружили параллелизм в некоторых наших разработках и заключениях.

Известно, что термическая и механическая прочность природных группировок атомов в газообразном, жидком и твердом состояниях связаны как между собой, так и с периодическим строением самого атома. Следствием периодичности строения атомов является периодичность свойств вещества: коэффициента расширения и сжимаемости, коэффициента связи, атомной теплоемкости, точки плавления и кипения, теплот плавления и кипения и т. д.

Прочность связи элементов обуславливается сочетанием отдельных атомов в разные системы молекул и твердые кристаллические решетки. Акад. А. Е. Ферсман приводит ряд эмпирических правил, устанавливающих связь между температурой плавления (термическим разрушением) элементов, их соединений с их периодическими свойствами, энергией решетки, плотностью упаковки и другими.

Теория сил связи в ионных кристаллах разработана подробно. Приведем некоторые следствия из этой теории, необходимые для последующего описания явлений в диэлектриках.

Ход процессов образования химических соединений и кристаллизации термодинамически направлен в сторону уменьшения свободной энергии (увеличения энтропии) системы.

Устойчивость, прочность кристалла зависят от величины сил, действующих между его частицами, и определяемой ими потенциальной энергии кристаллической решетки. Под действием внешних условий при нагревании, механическом воздействии, действии внешнего электрического поля энергия взаимодействия между частицами может быть преодолена, и решетка разрушена. Это наблюдается при плавлении, механическом и электрическом разрушении. Величина энергии, необходимая для разделения кристаллической решетки на отдельные ионы и удаление их друг от друга на бесконечно большое расстояние при температуре абсолютного нуля, или энергия, выделяемая при образовании решетки из свободных ионов, называется энергией решетки.

Следует думать, что энергия кристаллической решетки однозначно определяет ее устойчивость и различные свойства. Величина энергии решетки является важным показателем энергетического уровня системы.

Энергия решетки есть важнейшее слагаемое теплового эффекта в уравнении химической реакции. Энергия кристаллической решетки в общем виде может быть определена на основании теории кристаллической решетки при учете сил притяжения и отталкивания, действующих между катионом и анионом, и дается формулой в виде:

$$U = A \frac{W_A W_B e^2}{a_0} \cdot \frac{n_1 - 1}{n_1}, \quad (1)$$

где A — постоянная Маделунга, зависящая от симметрии решетки;

W_A и W_B — валентности входящих в решетку ионов;

a_0 — кратчайшее расстояние между центрами разноименно заряженных ионов в решетке;

n_1 — показатель степени в выражении сил отталкивания, определяемый из сжимаемости кристаллов.

Термохимически энергия решетки определяется из кругового процесса Борна-Габера по формуле:

$$U = (I + \sigma) + \left(\frac{D}{2} - E \right) + Q, \quad (2)$$

где Q — тепловой эффект реакции, U — суммарная энергия решетки, I — полная энергия ионизации металла, E — сродство электрона к аниону, σ — теплота сублимации, D — теплота диссоциации.

Энергия решетки может быть рассчитана в больших калориях на один моль вещества *ккал/моль* или электронвольтах на пару ионов (одну молекулу) или в других единицах.

Для энергии кристаллической решетки типа NaCl Борном получена формула:

$$U = 545 \sqrt[3]{\rho/M} \text{ ккал/моль}, \quad (3)$$

где ρ — плотность вещества и M — его молекулярный вес. Выражение энергии решетки для кристаллов других типов получается тоже в виде (3), но с другими коэффициентами.

В случае бинарных соединений типа $A_m B_n$ А. Ф. Капустинский для расчета энергии решеток с координационным числом 6 приводит следующую упрощенную формулу:

$$U = 256,1 \frac{(a+b) W_A W_B}{R_A + R_B}, \quad (4)$$

где a — число катионов, b — число анионов,

W_A и W_B — валентности аниона и катиона,

$a_0 = R_A + R_B$ — радиусы соответственных ионов для структуры решетки типа каменной соли.

Приближенная формула (4) не учитывает некоторые величины, входящие в точное выражение, например, коэффициент „расплатывания“, различие радиусов ионов для разных типов кристаллических структур и координационных чисел, не учитывает поправки на поляризацию.

Ионные решетки имеют большое значение энергии решетки и как следствие этого большую термическую и механическую стойкость. Гомеополярные решетки состоят из прочных обособленных молекул, слабо связанных друг с другом. Следствием этого является их слабая термическая и механическая стойкость, несмотря на более высокое значение энергии решетки, чем для ионных решеток.

В случае однородной кристаллической структуры ее механическая прочность будет связана с энергией решетки. В остальных случаях, например, в случае слоистых структур (слюда, графит, угольная кислота в твердом состоянии) разрушение решетки будет идти по ослабленным местам вдоль слоев, и соответствия между полным значением энергии решетки и ее прочностью уже не будет. Нужно заметить, что если между механической прочностью структуры и энергией решетки намечена какая-то логическая связь, то численных соотношений между этими величинами пока нет.

Поляни для кристаллов дает формулу, связывающую величину поверхностной энергии σ и прочность Z в виде

$$\sigma = \frac{Z^2}{2E} \cdot a_0, \quad (5)$$

где a_0 — межуатомное расстояние и E — модуль упругости.

По акад. А. Е. Ферсману наиболее прочные (твердые) структуры должны получаться при образовании соединений из четырехвалентных элементов, например: $C-Si$; $C-Ti$; $C-M_0$. Оксиды элементов второй группы таблицы Менделеева Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, имеющие высокое значение энергии решетки, теплоты образования, температуры плавления, должны также иметь высокие электрические и механические свойства.

Акад. А. Е. Ферсман, изучавший термическую и механическую стойкость кристаллических решеток, сделал интересные выводы. Энергия связи элементов в металле находится в зависимости от величины энергии решетки U . Полное соответствие следует ожидать лишь для координационных ионных решеток, где нет геометрически и физически замкнутых образований, кроме самих ионов или атомов.

Иначе обстоит дело в решетках с закрытой связью или слоистых решетках, где силы сцепления распределены неравномерно и где имеются большие силы связи внутри молекулы и очень слабая связь между отдельными молекулами. В этом случае при большой суммарной величине энергии решетки связь между молекулами слаба; вследствие этого вещество имеет малую твердость и летучесть.

Таким образом, большая величина энергии решетки U предполагает высокую прочность лишь для соединений гетерополярного координационного типа, и обратно: прочность, стойкость, трудная летучесть, диссоциация, твердость зависят не только от U , но и от типа решетки и ее геометрических особенностей—таков общий вывод акад. А. Е. Ферсмана.

Итак, наука уже показала, что многие свойства материалов закономерно связаны с энергией решетки, ее типом и геометрическими особенностями. Надо полагать, что электрические свойства материалов не должны быть исключением из этого правила. Эти закономерности нужно установить. Если исключить из рассмотрения тип решетки и ее геометрические особенности, то есть рассмотреть решетку одного типа, то тогда свойства материала будут однозначно связаны с энергией кристаллической решетки.

Мы это попробовали сделать с кристаллами щелочно-галогидных солей, имеющими решетку типа каменной соли. Сопоставили их электрические свойства с энергией решетки и постоянной решетки, связанной с энергией решетки формулой А. Ф. Капустинского.

Современная теория кристаллической решетки и известные экспериментальные результаты содержат необходимые данные для сопоставления электрических свойств ионных решеток с их энергетическими и структурными характеристиками.

Зависимость физических свойств кристаллов типа каменной соли от энергии решетки

Физико-химические свойства химических соединений изменяются закономерно при изменении их состава. Это является следствием закономерного изменения свойств самих элементов.

Температура плавления элементов в таблице Менделеева изменяется закономерно. Она увеличивается с валентностью и уменьшается с атомным объемом. Температура плавления связана со структурой решетки, с плотностью упаковки. Эмпирически установлено, что для элементов, кристаллизующихся в кубе с центрированными гранями, температура плавления примерно пропорциональна корню квадратному из атомного веса, а для элементов, кристаллизующихся в решетке типа центрированного куба, температура плавления пропорциональна корню кубическому из атомного веса. При прочих равных условиях температура плавления или кипения химического соединения должна понижаться с увеличением радиуса ионов и, следовательно, постоянной решетки вещества. При этом также уменьшается механиче-

ская прочность и твердость, а растворимость соединения увеличивается. Для температуры плавления химических соединений Фридрих и Ситтинг установили следующие закономерности.

1. Нет резкого различия между температурой плавления атомных и ионных решеток. Это является следствием отсутствия резкого различия в значениях энергий этих решеток.

2. Температура плавления изменяется в основном в прямой зависимости от валентности элементов соединения и, в меньшей степени, — в обратной зависимости от атомного объема. Температура плавления бинарных соединений примерно выражается формулой:

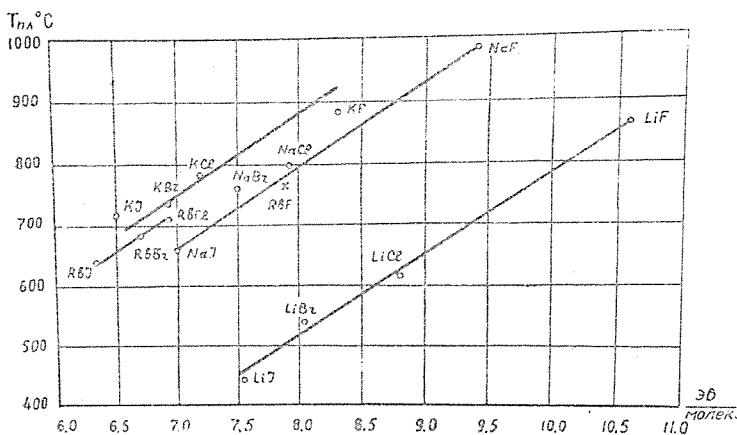
$$T_{пл} \propto \frac{m Z_1 Z_2}{n R^3}, \quad (6)$$

где Z_1 и Z_2 — валентности и R — атомный радиус.

3. Явление поляризации атомов в соединении понижает температуру плавления. Температура плавления в значительной степени зависит от расстояния между атомами или ионами, входящими в соединение.

Эта же закономерность наблюдается и для изменения электрической прочности, что установлено нами. С увеличением поляризуемости уменьшается электрическая прочность кристаллов солей щелочно-галогидного ряда. С повышением температуры плавления кристаллов одновременно возрастает их электрическая прочность.

4. Роль анионов больше, чем роль катионов при их морфотропическом замещении.



Фиг. 1. Зависимость между энергией решетки и температурой плавления $T_{пл}$ °C для кристаллов щелочно-галогидных солей.

Для электрической прочности кристаллов щелочно-галогидных солей это правило также имеет место, на что было указано А. Хишпелем и А. А. Воробьевым.

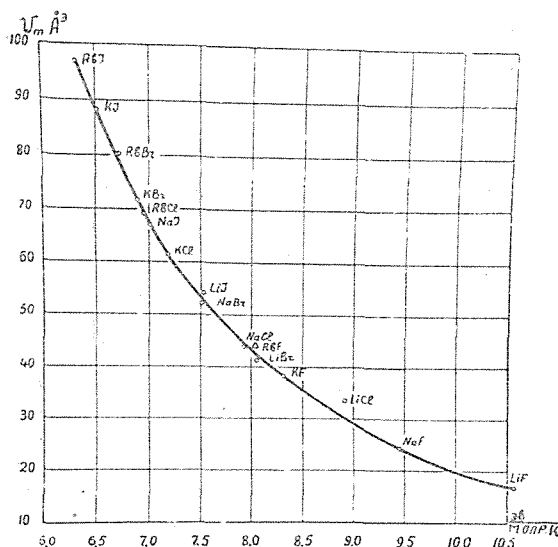
5. Температура плавления вещества растет для более симметрично построенных молекул. Такие ряды известны, например, в органической химии, где иногда четные члены гомологического ряда обладают более высокой температурой плавления, чем промежуточные нечетные.

Так, в ряде кислот — щавелевой, янтарной и т. д. четному числу групп СН_2 отвечает повышенная температура плавления.

Зависимость температуры плавления кристаллов щелочно-галогидных солей от энергии решетки, представленная на фиг. 1, находится в согласии с приведенными выше положениями. Между температурой плавления гало-

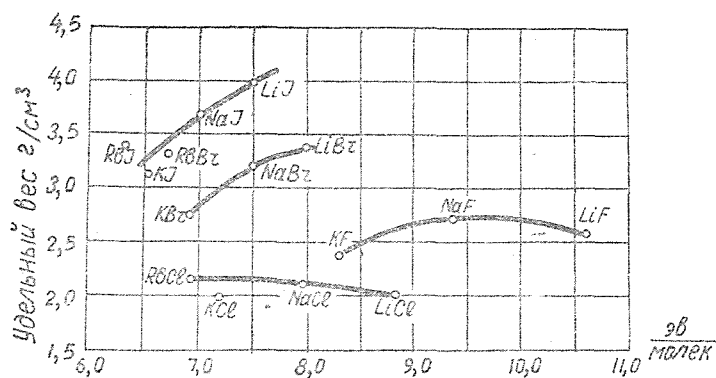
идного соединения металла и его энергией решетки получена приближительная линейная зависимость.

С увеличением энергии решетки химического соединения его термическая прочность, характеризуемая температурой плавления, возрастает. При уменьшении масштаба линии на фиг. 1 могут слиться в одну. В этом случае зависимость температуры плавления щелочно-галогидных соединений от энергии решетки получается почти линейной.



Фиг. 2. Зависимость между объемом молекулы и энергией решетки для кристаллов щелочно-галогидных солей.

Теоретически следует, что в простой зависимости от энергии решетки должны быть тепловые эффекты, сопровождающие физические и химические процессы. Экспериментальные данные показывают, что с уменьшением энергии решетки щелочно-галогидных соединений уменьшается скрытая теплота плавления,

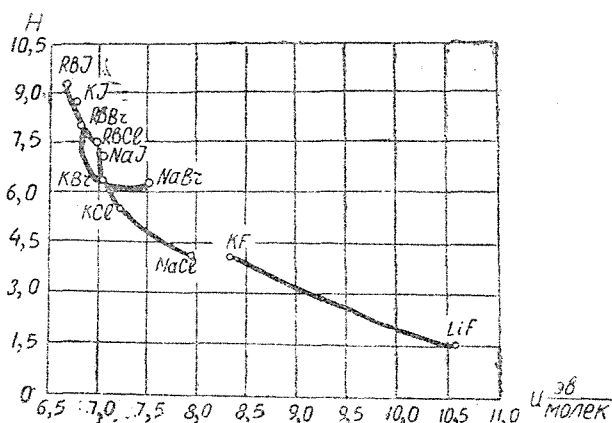


Фиг. 3. Зависимость удельного веса кристаллов щелочно-галогидных солей от энергии решетки.

ления, температура испарения и скрытая теплота испарения, а также и теплота сублимации химических соединений в твердом состоянии, теплосодержание, теплоемкость и др. Теплоемкость, в свою очередь, связана с другими физическими величинами, что и определит их связь с энергией решетки.

На фиг. 2 представлено изменение объема молекулы в \AA^3 щелочно-галогидных соединений по данным рентгеновского анализа и величины энергии решетки для кристаллов щелочно-галогидных соединений типа каменной соли.

На фиг. 3 изображена зависимость удельного веса кристаллов щелочно-галогидных солей от энергии решетки. С увеличением энергии решетки имеется общая тенденция к возрастанию удельного веса кристаллов. При замещении галоида от фтора к йоду удельный вес кристаллов соединений возрастает.



Фиг. 4. Зависимость коэффициента сжатия кристаллов щелочно-галогидных солей от энергии решетки.

Замещение металла при неизменном галогиде сопровождается изменением удельного веса кристалла. Это видно на фиг. 3, где изображено изменение плотности кристаллов щелочно-галогидных солей при изменении энергии решетки. С увеличением энергии решетки удельный вес кристаллов имеет тенденцию к уменьшению.

На фиг. 4 изображено изменение коэффициента сжатия для кристаллов щелочно-галогидных солей при изменении их состава. Наибольшей сжимаемостью обладают соединения с меньшей энергией решетки, большей поляризуемостью и с наименьшей концентрацией ионов в единице объема.

Зависимость поляризационных свойств молекул и кристаллов щелочно-галогидных соединений от энергии решетки

На фиг. 5 построена зависимость между числом ионов n в 1 см^3 и постоянной решетки для кристаллов щелочно-галогидных солей. Величина n определена из условия:

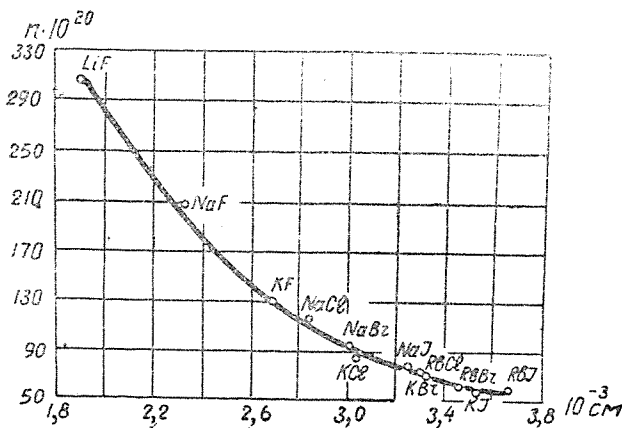
$$n = \frac{N \rho}{2(A_1 + A_2)}, \quad (7)$$

где $N = 6,06 \cdot 10^{23}$, ρ — удельный вес, A_1 и A_2 — атомные веса ионов.

С увеличением постоянной решетки концентрация ионов в решетке непрерывно уменьшается. С увеличением постоянной решетки уменьшается энергия решетки, поэтому концентрация ионов в кристаллах щелочно-галогидных соединений будет возрастать с увеличением энергии решетки.

На фиг. 6 и 7 изображено изменение концентрации ионов в решетке при замещении катиона или аниона. Эти результаты показывают раздельно роль катиона и аниона и находятся в согласии с результатами, представленными на фиг. 5. Замещение катиона и аниона вызывает изменение кон-

центрации ионов в кристалле, причем влияние того и другого на изменение концентрации приблизительно одинаково.

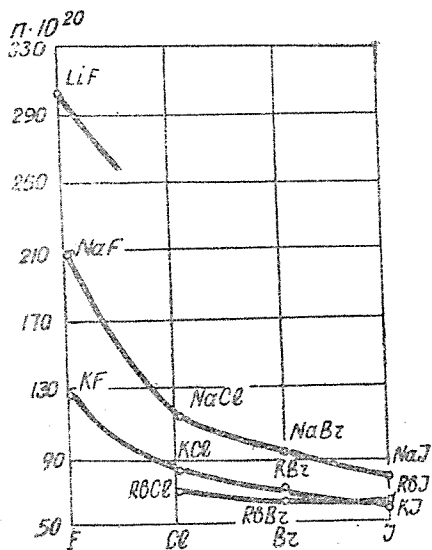


Фиг. 5. Зависимость между числом ионов в 1 см^3 для кристаллов щелочно-галогидных солей и постоянной решетки.

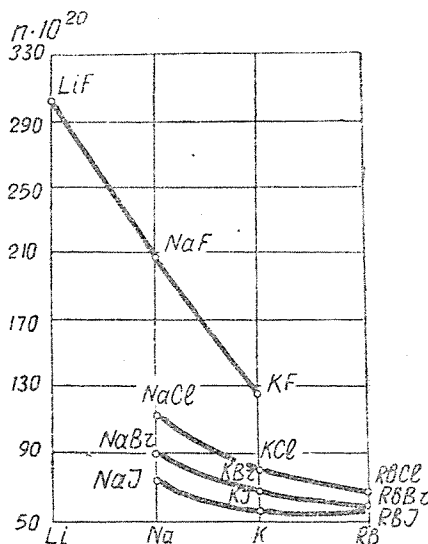
Тессман, Кан и Шокли, пользуясь показателем преломления n для кристаллов, с помощью выражения

$$\alpha_m = \frac{3 V_m}{4 \pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

где V_m — объем молекулы, определили величины электронной поляризуемости α_m щелочных и галогидных ионов и молекул.



Фиг. 6. Изменение числа ионов n в 1 см^3 при замещении аниона в кристаллах щелочно-галогидных солей.

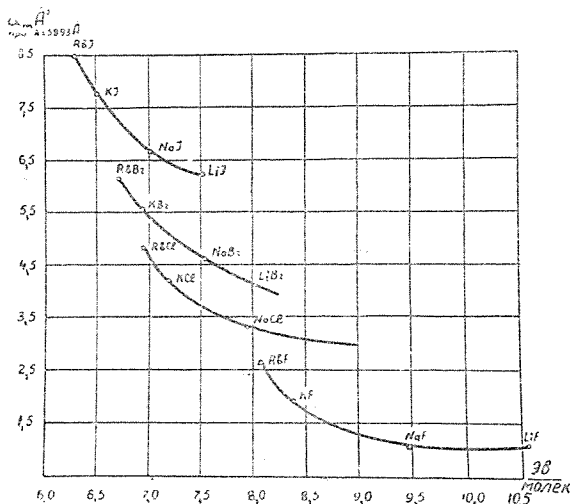


Фиг. 7. Изменение числа ионов n в 1 см^3 при замещении катиона в кристаллах щелочно-галогидных солей.

Пользуясь значениями α_m , они определили также поляризуемость других галогидосодержащих соединений как сумму электронных поляризаций их ионов.

Показатель преломления света в этих исследованиях измерялся для монокроматических линий спектра натрия на кристаллах значительных размеров. Величина коэффициента преломления для $\lambda = \infty$ определялась путем экстраполяции.

На фиг. 8 изображена зависимость между электронной поляризуемостью молекул α_m и величиной энергии решетки. Поляризуемость молекулы зависит от природы катиона и аниона; она уменьшается последовательно при замене Rb на K, Na, Li. Для анионов электронная поляризуемость уменьшается при замене J на Br, Cl и F. Фтористый рубидий, кристаллизующийся в решетке типа хлористого цезия, не составляет исключения в этом ряду.



Фиг. 8. Зависимость между электронной поляризуемостью молекул и энергией решетки для кристаллов щелочно-галогидных солей.

Поляризуемость молекул возрастает с увеличением постоянной решетки. Наблюдается значительное возрастание поляризуемости при замещении ионами одного металла и галоида другим металлом и галоидом с большими радиусами.

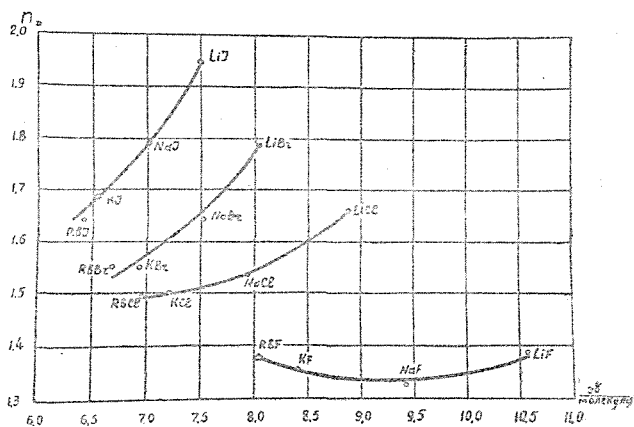
На фиг. 9 и 10 представлена зависимость показателя преломления n_∞ , определенного при $\lambda = \infty$ и $\lambda_D = 5893 \text{ \AA}$ от энергии решетки. Из фиг. 9 и 10 видно, что показатель преломления света в кристаллах щелочно-галогидных соединений возрастает при последовательной замене металлов от Rb к Li и последовательно уменьшается при замене галоидов от J к F. Такие же результаты получены при измерениях показателя преломления света линий C и F спектра натрия.

На фиг. 11 изображена зависимость между энергией решетки и рефракцией, взятой как сумма рефракции аниона и катиона. В согласии с предыдущим наблюдается уменьшение рефракции с увеличением энергии решетки, рассчитанной на пару ионов. Эта зависимость позволяет видеть отдельно влияние изменения рефракции аниона и катиона на величину энергии решетки.

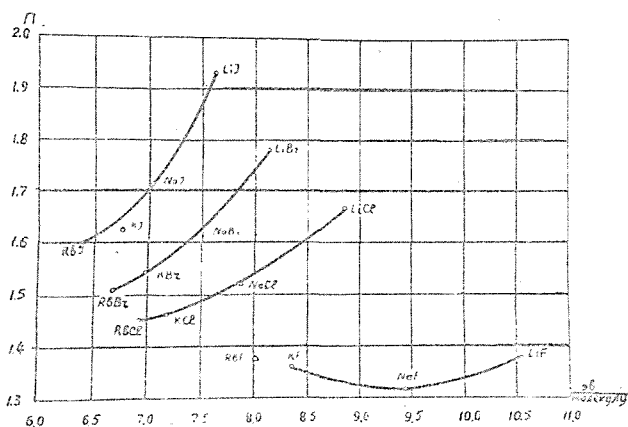
Если в формулу для молекулярной поляризации с бесконечной длиной волны подставить вместо $\epsilon_\infty \sim n_\infty^2$, то получается формула для молекулярной рефракции MR , с показателем преломления n при данной частоте ν :

$$\frac{n_\nu^2 - 1}{n_\nu^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_\alpha = MR, \quad (9)$$

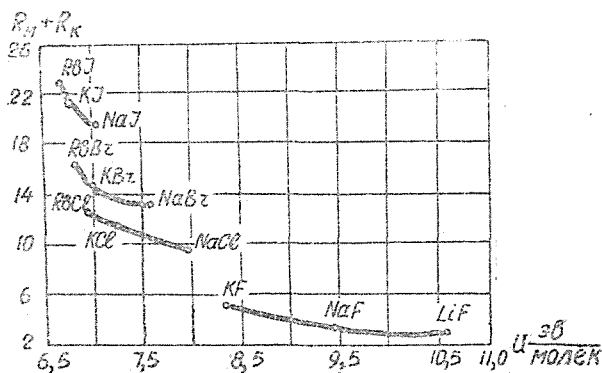
где M — молекулярный вес и d — плотность вещества.



Фиг. 9. Зависимость показателя преломления n_D от энергии решетки.



Фиг. 10. Зависимость показателя преломления n_{∞} от энергии решетки.



Фиг. 11. Зависимость между суммой рефракций аниона R_A и рефракций катиона R_K и энергией решетки для кристаллов щелочно-галогидных солей.

Молекулярная рефракция является аддитивным свойством вещества с ясно выраженной зависимостью от его молекулярного строения, например, присутствия диполей. Вследствие этого молекулярную рефракцию можно вычислять из атомных констант. Появляющиеся при этом отступления объясняются особенностями структуры вещества.

Благодаря взаимодействию между атомами, в молекуле происходит внутримолекулярная поляризация, вообще различная в зависимости от химического состава. Внутримолекулярная поляризация возрастает с плотностью упаковки в соединении. Известно, что с возрастанием напряженности поля смещение зарядов становится меньше, чем это соответствует коэффициенту упругой связи для поляризуемости в слабых полях. Подобно этому и поляризация ионов в соединении под действием поля падающей электромагнитной волны становится более слабой вследствие внутримолекулярной поляризации. Таким образом, внутримолекулярная поляризация снижает молекулярную рефракцию. Следовательно, при аддитивном расчете молекулярной рефракции не учитывается влияние: а) внутримолекулярной поляризации и б) междумолекулярной поляризации, которая, как правило, слабее первой.

В кристаллах щелочно-галогидных соединений имеет место деформация электронных орбит ионов.

Рефракция измеряет смещение электронных оболочек, то есть электронную поляризуемость в ионах или молекулах. Силовое поле соседнего иона может изменить электронную поляризуемость. Фаянс в 1923 г. показал, что в ионных соединениях вследствие влияния полей соседних ионов, рефракция молекулы обычно неравна сумме рефракций ионов, образующих это соединение и отличается от нее на величину: $\Delta R = R_A + R_K - R_M$. Величина отклонения ΔR может быть и положительной, и отрицательной, и равной нулю. Для галогидов ΔR изменяется от 0,6 до 5,5. Это указывает на то, что поляризуемость молекулы галогидоводородов меньше, чем поляризуемость ионов.

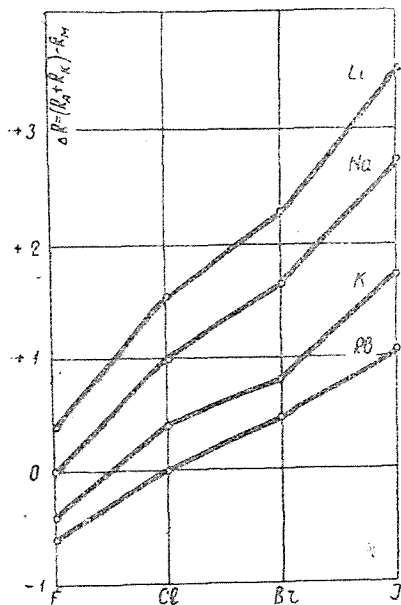
На фиг. 12 представлено изменение молекулярной рефракции для твердых солей щелочно-галогидных металлов.

Положительное поле катионов будет укреплять электронные оболочки соседних анионов; последние своим отрицательным

полем, наоборот, будут уменьшать прочность связи электронов с ядром катиона.

Из фиг. 12 видно, что $\Delta R > 0$ почти для всех солей. Отсюда следует, что действие катионов на анионы сильнее, чем обратное. Укрепляющее влияние катиона возрастает с уменьшением его размеров. Еще большее деформирующее действие будут оказывать многовалентные ионы. Изменение поляризации ионов в кристаллической решетке влияет на энергию, которую нужно затратить для разрушения решетки при плавлении, сублимации, растворении, электролизе и проч.

Предполагая, что действующее поле в диэлектрике равняется среднему макроскопическому, получают простое выражение, связывающее диэлектрический коэффициент с его электронной составляющей и с поляризуемостью ионного смещения α в виде:



Фиг. 12. Изменение молекулярной рефракции для твердых солей щелочно-галогидных соединений.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + 4\pi n \alpha, \quad (10)$$

где n — число пар ионов в 1 см^3 . Полагая, что внутреннее поле отличается от среднего макроскопического на $\frac{4}{3} \pi I$, где I — электрический момент единицы объема диэлектрика, получим, что величина диэлектрического коэффициента ε ионных кристаллов связана с поляризуемостью ионов условием:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_i), \quad (11)$$

где α_1 и α_2 — электронные поляризуемости ионов,

$$\alpha_i — \text{ионная поляризуемость, равная } \alpha_i = \frac{2e^2}{K},$$

где K — коэффициент упругой связи ионов, N — число ионов в 1 см^3 .

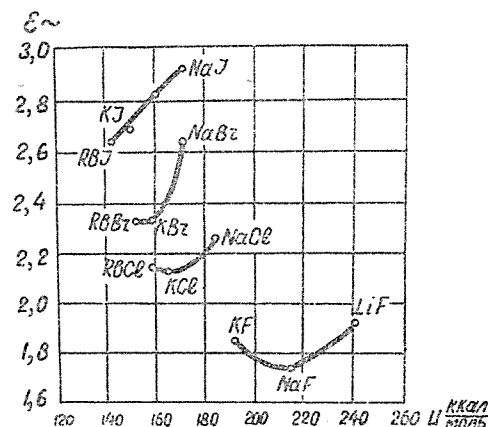
Величина электронной поляризуемости P_e представляется формулой:

$$P_e = \frac{\varepsilon_{\infty} - 1}{\varepsilon + 2}.$$

Установлено, что электронная поляризация ионных кристаллов зависит от поляризуемости отдельных ионов, из которых построен кристалл, и от числа ионов в единице его объема. Электронная поляризация зависит от отношения электронной поляризуемости иона к кубу его радиуса.

Зависимость диэлектрического коэффициента кристаллов щелочно-галогидных солей от постоянной решетки и энергии решетки

На фиг. 13 представлена зависимость электронной составляющей диэлектрического коэффициента кристаллов щелочно-галогидных солей от энергии решетки. С увеличением энергии решетки и прочности соединения уменьшается электронная составляющая диэлектрического коэффициента.



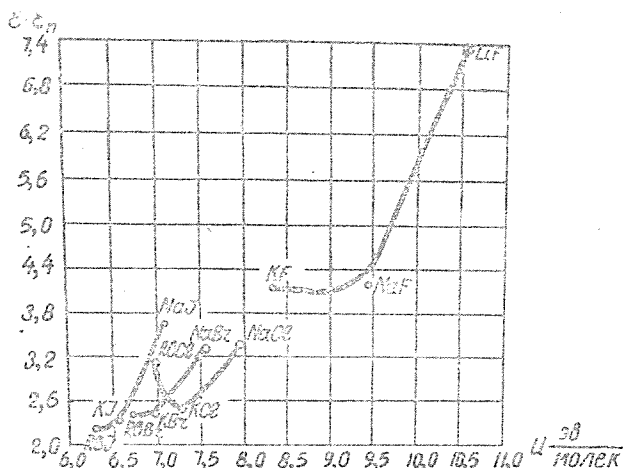
Фиг. 13. Зависимость электронной составляющей диэлектрического коэффициента от энергии решетки для кристаллов щелочно-галогидных солей.

С увеличением постоянной решетки, а следовательно, и радиусов ионов, ее составляющих, растет величина диэлектрического коэффициента. Увеличение диэлектрического коэффициента определяется возрастанием поляризуемости галоида. Замещение одного металла другим в ряду щелочно-галогидных соединений так же сопровождается изменением диэлектрического коэффициента. Например, при замещении натрия калием, несмотря на значитель-

ное увеличение поляризуемости иона, диэлектрический коэффициент молекулы все же уменьшается. Уменьшение диэлектрического коэффициента соединения является следствием увеличения радиуса иона и уменьшения их числа в единице объема. Поляризуемость, связанная с ионным смещением α_i , рассчитанная на пару ионов в гетерополярной решетке, получается равной

$$\alpha_i = \frac{a_0^3}{0,58 (n_1 - 1)}, \quad (12)$$

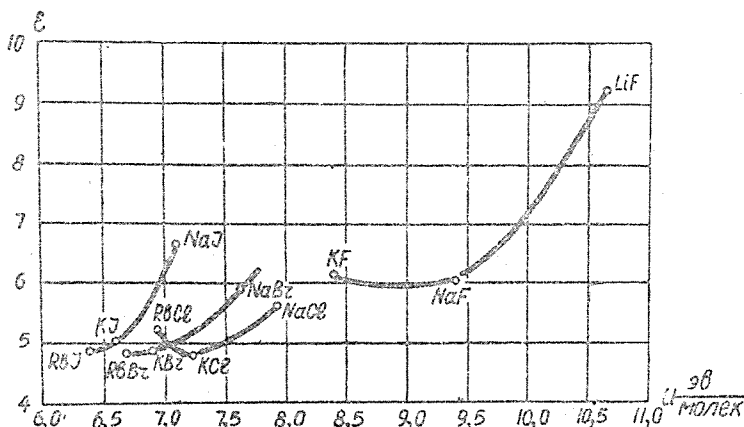
где a_0 — постоянная решетки и $n_1 > 1$ — показатель степени в уравнении сил отталкивания за счет взаимодействия электронных оболочек.



Фиг. 14. Зависимость между ионной составляющей диэлектрического коэффициента и энергией решетки.

Согласно условию (12), диэлектрический коэффициент должен возрастать пропорционально ионной поляризуемости и, следовательно, a_0^3 .

На фиг. 14 изображена зависимость составляющей диэлектрического коэффициента за счет смещения ионов от величины энергии решетки. С увеличением постоянной решетки, а следовательно, и уменьшением энергии решетки, ионная составляющая диэлектрического коэффициента уменьшается.



Фиг. 15. Зависимость диэлектрического коэффициента от энергии решетки для кристаллов щелочно-галогидных солей.

Несмотря на увеличение поляризуемости ионов при возрастании расстояния между ними, которое должно было бы сопровождаться увеличением диэлектрического коэффициента (фиг. 14), наблюдается его уменьшение. Это увеличение ионной составляющей диэлектрического коэффициента с увеличением энергии решетки объясняется возрастанием концентрации ионов с увеличением энергии решетки кристаллов щелочно-галогидных солей, отмеченное ранее.

На фиг. 15 изображена зависимость диэлектрического коэффициента от величины энергии решетки. С увеличением энергии решетки диэлектрический коэффициент возрастает. Эти графики повторяют ход зависимости ионной составляющей диэлектрического коэффициента, которая определяет величину диэлектрического коэффициента ионных кристаллов.

Зависимость ионной проводимости кристаллов щелочно-галогидных солей от постоянной решетки и энергии решетки

Зависимость электропроводности от температуры описывается двухчленной формулой типа:

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{U_1}{KT}} + A_2 e^{-\frac{U_2}{KT}},$$

где $U_1 > U_2$. Энергии U_1 и U_2 , необходимые для освобождения ионов, называются энергией активации.

По акад. А. Ф. Иоффе электропроводность кристаллов обусловлена отщеплением ионов основной решетки. При низких температурах отрываются ионы натрия в NaCl, более слабо связанные в узлах решетки, для освобождения которых требуется меньшая энергия U_2 . При более высоких температурах начинают отрываться ионы хлора, для освобождения которых требуется большая энергия U_1 .

По мнению других ученых, проводимость при низких температурах обуславливается ионами примесей, энергия связи которых меньше, а при высоких температурах — ионами основной структуры.

С увеличением энергии решетки высокотемпературная энергия активации U_1 сохраняет почти постоянное значение, изменяясь в пределах 10—15% при замещении галоида или металла. Низкотемпературная энергия активации при увеличении энергии решетки почти в два раза возрастает. Значительные изменения наблюдаются как при замещении галоида, так и металла.

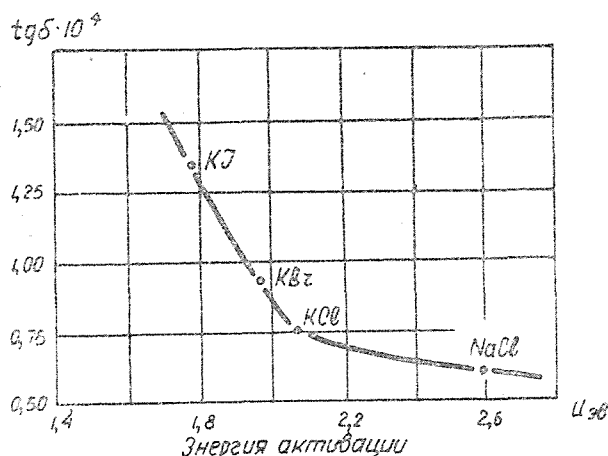
Особенно сильное изменение низкотемпературной энергии активации происходит при замещении ионов с большей поляризуемостью (ионы J, Br). Так как величина энергии активации определяет ионную электропроводность кристаллов, то можно сделать вывод, что электропроводность закономерно связана с энергией кристаллической решетки.

Зависимость диэлектрических потерь в кристаллах щелочно-галогидных солей от их состава и других свойств

Благодаря работам К. А. Водопьянова в Сибирском физико-техническом институте и его учеников, значительно повышена точность измерения угла диэлектрических потерь и получена возможность измерять в десять раз меньшую его величину. Вследствие этого оказалось возможным измерение угла диэлектрических потерь в кристаллах и установление связи его с другими физико-химическими характеристиками кристалла.

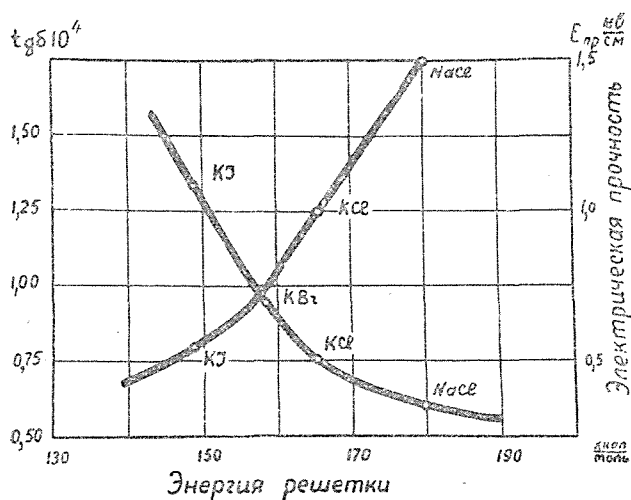


Из фиг. 16 следует, что $\text{tg}\delta$ находится в прямой зависимости от высоты потенциального барьера, разделяющего частицы решетки. С уменьшением энергии активации $\text{tg}\delta$ возрастает. Величина энергии активации зависит от энергии решетки. С увеличением энергии решетки и укреплением всей структуры $\text{tg}\delta$ уменьшается (фиг. 17). Отсюда очевидной является связь $\text{tg}\delta$ с величиной постоянной решетки, энергией сублимации, теплотой образования соединения и температурой плавления.



Фиг. 16. Зависимость $\text{tg}\delta$ от энергии активации для кристаллов щелочно-галогидных солей.

Результаты исследований К. А. Водопьянова и его учеников позволяют сделать заключение, что диэлектрические потери в щелочно-галогидных кристаллах обусловлены их химическим составом и прочностью химического соединения. В ненарушенных кристаллах диэлектрические потери являются характеристикой основного вещества и его структуры.



Фиг. 17. Зависимость электрической прочности и $\text{tg}\delta$ от энергии решетки.

Зависимость электрической прочности от состава и термохимических характеристик вещества

Современные теории электрического пробоя не связывают величину электрической прочности диэлектриков с их физико-химическими характеристиками. В современной кванто-механической модели энергетических зон твердого диэлектрика отсутствуют какие-либо из принятых характеристик диэлектрика. Величина ширины запрещенного промежутка в спектре энергий, которой пользуются в этих теориях, так же не связана с термохимическими или физико-химическими характеристиками диэлектрика. Исключение составляют экспериментально установленные нами случаи, например, связь между шириной запрещенного энергетического промежутка, между F -полосой и полосой проводимости и постоянной решетки и энергией решетки.

Было показано, что электрическая прочность кристаллов щелочно-галлоидных солей закономерно изменяется при изменении их состава и что величина электрической прочности находится в зависимости от других свойств кристаллов. С увеличением энергии решетки растет и электрическая прочность диэлектрика.

В соответствующих соотношениях находится величина электрической прочности и с другими физико-химическими характеристиками.

На фиг. 17 изображена зависимость электрической прочности и угла диэлектрических потерь от энергии решетки. Наблюдается закономерность, что увеличение угла диэлектрических потерь в кристаллах одновременно сопровождается понижением их электрической прочности. Уменьшение энергии связи частиц в решетке приводит к увеличению диэлектрических потерь и уменьшению электрической прочности структуры.

На фиг. 18 изображена зависимость электрической прочности и угла диэлектрических потерь (по данным М. А. Кривова) от температуры для кристаллов каменной соли.

К. А. Водопьянов измерил угол диэлектрических потерь смешанных кристаллов системы $KJ - KBr$ в зависимости от температуры на высокой частоте. По этим данным уменьшение энергии решетки приводит к более сильной температурной зависимости угла потерь. Для состава приблизительно 50% KJ в KBr , когда твердые растворы получаются неустойчивыми, легко распадающимися, К. А. Водопьянов получил наибольшее возрастание угла потерь с повышением температуры. Как видно, и в данном случае ослабление связи между ионами решетки по мере повышения температуры сопровождается возрастанием угла диэлектрических потерь и уменьшением пробивного напряжения кристаллов.

Из фиг. 18 видно, что до температуры порядка $250^{\circ}C$ диэлектрические потери и пробивное напряжение каменной соли почти не зависят от температуры. Считают, что в этом интервале температур пробой имеет электрическую форму. При более высоких температурах, когда пробивное напряжение сильно понижается с повышением температуры, пробой имеет тепловую форму.

Наблюдаемая на фиг. 18 закономерность может иметь и другое объяснение. В каком-то температурном интервале энергия связи между ионами мало изменяется с повышением температуры. Затем, при более высоких температурах в связи с увеличением постоянной решетки, силы связи между частицами начинают убывать. Это сопровождается увеличением диэлектрических потерь и уменьшением электрической прочности. Таким образом, рассматривая пробой, как следствие ослабления сил связи между частицами в решетке, не получаем принципиальной разницы между тепловой и электрической формой пробоя, как это привыкли делать до сих пор.

Разница между тепловой и электрической формой пробоя, вероятно, имеет место в способе передачи энергии от электрического поля диэлектрику и развития в нем канала пробоя.

При электрической форме пробоя энергия поля передается кристаллической решетке при помощи электронного тока, а при тепловой форме пробоя в передаче энергии решетки существенную роль играет ионный ток.

Заключение

Физические и электрические характеристики ионных кристаллов закономерно связаны с их химическим составом и структурой. Связь между различными характеристиками кристаллов щелочно-галогидных солей выявляется при сопоставлении их с энергией решетки и постоянной решетки.

Сказанное выше об определяющей роли состава и химической структуры диэлектрика на его электрические свойства не исключает, а предполагает влияние на характеристики кристаллов дефектов в них и нарушений структуры. Можно считать, что в определенных условиях эксперимента какие-то свойства кристалла будут определяться нарушениями структуры или примесями. Это обстоятельство открывает большие возможности регулирования свойств и характеристик материалов. Для этого необходимо установить законы протекания физических процессов в основной структуре и при ее нарушениях примесями и дефектами.

В приведенных рассуждениях показано, что термическая, механическая и электрическая прочность диэлектриков возрастают с увеличением энергии решетки кристаллов типа каменной соли.

Кристаллическая решетка типа каменной соли является наиболее устойчивой и наиболее распространенной в геохимии. Этот тип решетки позволяет получать весьма компактную и симметричную упаковку ионов.

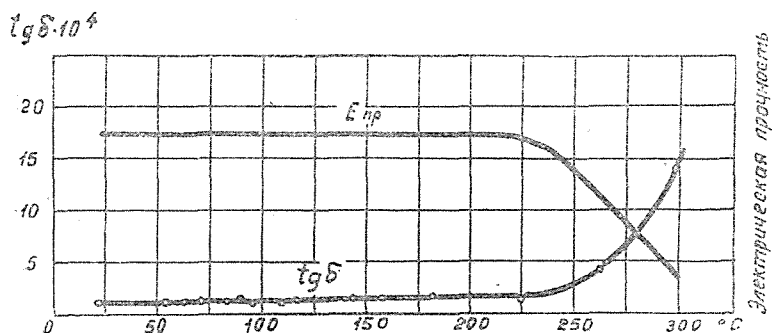
Вообще энергия гомополярных решеток несколько больше энергии гетерополярных, так как поляризация увеличивает связь и является дополнительным член в выражении энергии решетки. Несмотря на увеличение энергии решетки, в молекулярных решетках наблюдается понижение механической и термической прочности вследствие ослабления связи между отдельными молекулами.

В кристаллической решетке возможно замещение одних ионов другими со сходными объемами. Возможно и замещение одних ионов ионами другой валентности при условии одновременного изменения валентности и радиуса ионов и сохранения постоянным их отношения. В случае изоморфного замещения процесс будет идти в сторону уменьшения энергии системы, увеличения энтропии и увеличения энергии решеток. Известно, что в случае сплавов элементов энергия решеток обычно увеличивается по сравнению с энергией чистых металлов. Замещение атомов вертикальных групп, выходящих в таблице Менделеева, нижележащими ионами с меньшими ионизационными потенциалами сопровождается уменьшением энергии соединения системы. Поэтому, замещая Ca, Sr или Ba, мы должны каждый раз ожидать меньшей устойчивости новой системы.

По мере усложнения явления в диэлектрике оно оказывается связанным со все большим числом других величин. Если поляризуемость отдельного иона определяется валентностью и радиусом иона, то поляризуемость пары ионов уже определяется и расстоянием между ними. Поляризуемость единицы объема будет связана помимо указанных величин еще с концентрацией ионов и энергией взаимодействия их друг с другом и так далее.

Такая величина, как $\lg \delta$ или электрическая прочность кристаллов, уже оказывается связанной с большим числом других характеристик кристалла. Некоторые из этих связей являются определяющими явление, другие — только в какой-то мере влияющими на него. Представляет практический инте-

рес определить удельную роль каждого фактора в каком-либо явлении. Наиболее определяющей является связь с энергией решетки.



Фиг. 18. Зависимость электрической прочности и угла диэлектрических потерь от температуры для кристаллов каменной соли (по данным М. А. Кривова).

Приведенные здесь общие и частные научные положения представляют и практический интерес. Для твердых диэлектриков получаются научные критерии, позволяющие предвидеть их электрические свойства. Наша концепция приводит к заключению, что однородный ионный диэлектрик с высоким значением энергии решетки будет иметь малую электропроводность, малые потери, высокую механическую, термическую и электрическую прочность. Совпадение всех этих необходимых свойств для диэлектрика с высокими изолирующими качествами при выполнении одного условия, а именно большого значения энергии решетки, является весьма важным обстоятельством для практики.

Заведующий кафедрой физической химии ТПИ доц. А. С. Наумова просмотрела рукопись и сделала полезные замечания. Инж. Н. К. Новикова оказала помощь в составлении графиков. Пользуясь случаем, выражаем им свою благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустинский А. Ф. ЖОХ, 13, 497—502, 1943.
- Барков С. А. ЖОХ 19, 991—994, 1949.
1. R. Tessman, A. H. Kann and W. Shockley Phys. Rev. 92, 4, 890—896, 1953. Ind. Eng. Chem. 39, 540—546, 1947.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 3, ОНТИ, 1937.
2. Завадовская Е. К. ДАН, 82, 5, 709—712, 1952.
3. Воробьев А. А. и Завадовская Е. К. ДАН, 81, 3, 375—377, 1951.
4. Воробьев А. А. Техника высоких напряжений. ГЭИ, 1945.
6. Физика диэлектриков. ГТТИ, 1952.
6. Воробьев А. А., Водопьянов К. А. и Кривов М. А. ДАН, 96, 1135, 1954.